

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of:

BARBARELLA et al.

Serial No.: 09/540,659

Filed: March 31, 2000

Atty. File No.: 3797IN-1

For: "LUMINESCENT ORGANIC  
MATERIAL FOR LIGHT-EMITTING  
DEVICES"

Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Enclosed is a certified copy of Italian Patent Application No. BA99 A 000010 filed April 1, 1999 to support the previous claim of foreign priority benefits under 35 U.S.C. § 119 in connection with the above-identified application.

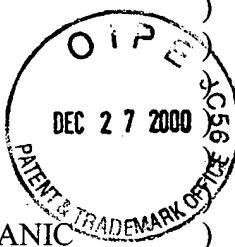
Respectfully submitted,

SHERIDAN ROSS P.C.

By:

Joseph E. Kovarik  
Registration No. 33,005  
1560 Broadway, Suite 1200  
Denver, Colorado 80202-5141  
(303) 863-9700

Date: 12/19/00



CERTIFICATE OF MAILING	
I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO THE ASSISTANT COMMISSIONER OF PATENTS, WASHINGTON, DC 20231 ON <u>12-19-00</u> .	
SHERIDAN ROSS P.C.	

*Janice Menn*

#4  
mp  
1/4/01



**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. BA99 A 000010

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

*Giulio Ruggieri*



**A. RICHIEDENTE (I)**

**E. INVENTORI DESIGNATI**

cognome nome

cognome nome

**05 GIGLI GIUSEPPE**

#### **F. PRIORITÀ**

### **nazione o organizzazione**

### tipo di priorità

numero di domanda

**data di deposito**

allegato  
S/R

## **SCIOLIMENTO RISERVE**

**N° Protocollo**

**FIRMA DEL (H) BICHIERENTE (I)**

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

BA 99 A 000010

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/04/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione

ISTITUTO NAZIONALE PER LA FISICA DELLA MATERIA

Residenza

GENOVA

## D. TITOLO

OLIGOTIOFENI MODIFICATI CON ALTA EFFICIENZA QUANTICA DI LUMINESCENZA PER  
LEDs ORGANICI.

Classe proposta (sez./cl./scl.)

(gruppo/sottogruppo)

## L. RIASSUNTO

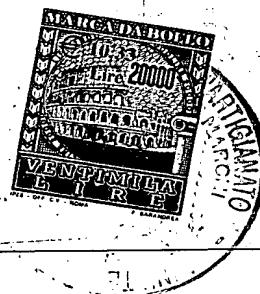
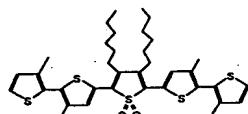
Molecole di Oligotiofene modificate con un nuovo metodo di funzionalizzazione che permette un'ampia modulazione dell'energia di emissione, dal blu al vicino infrarosso con alta efficienza quantica di emissione. Per mezzo di tale risultato è possibile definire una nuova classe di diodi organici emettitori di luce modulabili in lunghezza d'onda con alta efficienza di luminescenza.

## M. DISEGNO

Tabella 1

	Efficienza emissione	Conducibilità elettrica	Degradazione	Processabilità	Accordabilità in $\lambda$
Tiofene	bassa	buona	no	facile	Si
PPV	alta	bassa	si	Incapsulamento + contatti	Debole
Alq3	alta	bassa	debole	Incapsulamento + contatti	no

Fig. 1



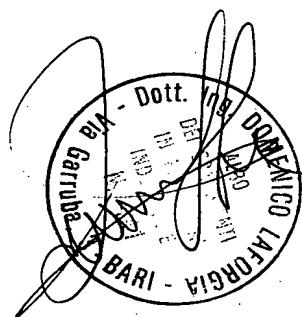
BA 99 A 000010



Descrizione tecnica sintetica dell'invenzione industriale dal titolo:  
**Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici**

Dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia, di nazionalità  
5 italiana, a mezzo mandatario studio ing. Domenico LAFORGIA  
ed elettivamente domiciliato agli effetti di legge in Bari, Via  
Garruba n. 3.

-----  
10 Molecole di Oligotiofene modificate con un nuovo metodo di  
funzionalizzazione che permette un'ampia modulazione  
dell'energia di emissione, dal blu al vicino infrarosso con alta  
efficienza quantica di emissione. Per mezzo di tale risultato è  
possibile definire una nuova classe di diodi organici emettitori di  
luce modulabili in lunghezza d'onda con alta efficienza di  
15 luminescenza.





Descrizione tecnica dell'invenzione industriale dal titolo:

**Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici**

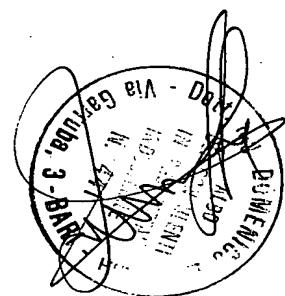
Dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia, di nazionalità italiana, a mezzo mandatario studio ing. Domenico LAFORGIA ed elettivamente domiciliato agli effetti di legge in Bari, Via Garruba n. 3.

Forma oggetto del presente trovato un oligomero del tiofene modificato con un nuovo metodo di funzionalizzazione che permette un'ampia modulazione dell'energia di emissione, dal blu al vicino infrarosso con alta efficienza quantica di emissione.

Già noti presso lo stato della tecnica, tra i materiali coniugati, gli oligomeri del tiofene si sono rivelati interessanti negli ultimi anni per la loro facile funzionalizzazione e per la loro stabilità nello stato neutro, drogato p e perfino drogato n. Films sottili di oligomeri fino a sei anelli tiofenici e funzionalizzati nelle posizioni terminali con lunghe catene alchiliche mostrano le più alte mobilità di portatori di carica mai misurate per composti organici.

Questo rende tali materiali eccellenti candidati per futuri dispositivi elettronici completamente in plastica, non richiedenti né contatti metallici né incapsulamento per prevenire il deterioramento. Transistor ad Effetto di Campo ad alta efficienza basati su questi materiali sono stati infatti già costruiti e descritti.

Il grosso svantaggio delle applicazioni già note è costituito dal



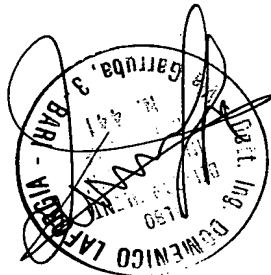


fatto che, gli oligomeri del tiofene non mostrano buona efficienza di emissione nello stato solido, impedendo la loro applicazione in economici e flessibili LEDs di plastica. L'origine fisica di questa bassa efficienza è collegata all'organizzazione supramolecolare del materiale nello stato solido che favorisce la migrazione degli eccitoni verso siti disattivanti.

Per l'applicazione specifica ai LEDs, altri materiali organici quali PPV e Alq<sub>3</sub> sono stati considerati finora più promettenti nonostante essi presentino importanti problemi quali la degradazione (richiedente l'incapsulamento), la bassa conducibilità (richiedente contatti metallici) e, infine, la difficoltà di modulare il colore dell'emissione luminosa.

Il trovato oggetto della presente invenzione risolve i problemi tecnici sopra menzionati in quanto trattasi di un nuovo metodo per ottenere la più alta efficienza quantica assoluta finora misurata in materiali basati sul tiofene nello stato solido, caratterizzato dalla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno e dall'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari.

Questi ed altri vantaggi appariranno nel corso della descrizione dettagliata dell'invenzione che farà riferimento specifico alla tavola 1/1 nella quale si mostra una tabella comparativa con materiali organici competitivi e si rappresenta uno schema realizzativo di un pentamero rappresentativo del tutto esemplificativo e non limitativo.





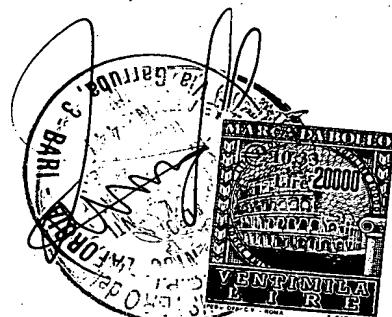
Molecole basate sul tiofene possono essere ingegnerizzate in maniera opportuna controllando la lunghezza della catena e inserendo alcuni gruppi funzionali, al fine di modulare la gap HOMO-LUMO dal blu al rosso, determinando un'ampiezza di 5 modulabilità della luce emessa senza precedenti. L'incremento dell'efficienza quantica dei materiali basati sul tiofene può essere vantaggiosamente applicato per definire una nuova generazione di emettitori di luce organica aventi le seguenti proprietà:

- ampia modulabilità spettrale
- 10 - mancanza di degradazione nel tempo, evitando la necessità dell'incapsulamento
- dispositivi completamente di plastica (senza contatti metallici) adatti per tecnologie su substrati di plastica.

Nella tabella riportata nella tav. 1/1 si fornisce una comparazione 15 con materiali organici competitivi.

Il trovato oggetto della presente invenzione riguarda un nuovo metodo per ottenere la più alta efficienza quantica assoluta finora misurata in materiali basati sul tiofene nello stato solido. I valori ottenuti (>36%) sono comparabili e perfino più alti di quelli di 20 altri materiali organici luminescenti che sono correntemente sotto investigazione per applicazioni in dispositivi organici elettroluminescenti.

Il metodo è basato sulla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno (al fine di modificare le energie 25 dell'HOMO e del LUMO e facilitare l'iniezione di carica) e





sull'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari (al fine di evitare  $\pi, \pi$  stacking), determinando un'efficienza di elettroluminescenza senza precedenti. Questo è schematizzato  
5 nella fig.1 per un pentamero rappresentativo.

L'inserimento di un'unità non aromatica thienyl-S,S-dioxide nello scheletro di un oligotiofene non modifica il carattere degli orbitali di frontiera ma decresce la loro energia e quella del LUMO più di quella dell'HOMO. Come risultato, gli oligomeri contenenti  
10 un'unità di thienyl-S,S-dioxide sono caratterizzati da una affinità elettronica molto maggiore e da potenziali di ossidazione leggermente più alti di quelli delle loro controparti completamente aromatiche. Questo determina un sostanziale aumento della  
15 capacità di iniezione elettronica del composto, con un forte impatto sulle prestazioni elettriche del dispositivo.

Inoltre, gli atomi di ossigeno modificano le proprietà di autorganizzazione delle molecole nello stato solido. L'impacchettamento molecolare di queste nuove molecole è caratterizzato infatti dalla presenza di separazioni di Van der  
20 Waals estremamente corte, tutte coinvolgenti gli atomi di ossigeno. Il particolare impacchettamento molecolare causato dalla presenza degli atomi di ossigeno porta a un forte aumento dell'efficienza quantica dei films di Thiofene.

Il metodo proposto permette pertanto di realizzare tutte le  
25 modificazioni necessarie per ottimizzare le proprietà elettroniche e



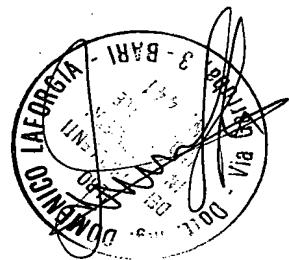
la morfologia dei tiofeni nello stato solido richiesti nelle applicazioni per LEDs. L'inserimento di sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari (per evitare  $\pi,\pi$  stacking) e la funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno (per modificare le energie del LUMO e dell'HOMO e facilitare l'iniezione di carica) portano a un'efficiente foto ed elettroluminescenza. Inoltre il controllo del colore dell'emissione di foto ed elettroluminescenza dipende dal grado di distorsione molecolare che può essere ottenuta cambiando la natura dei sostituenti.

In questo modo si può prevedere l'applicazione di una nuova generazione di films di tiofene in LEDs modulabili in colore, di alta efficienza, operanti a basse correnti e senza rilevanti problemi di stabilità chimica.



## RIVENDICAZIONI

- 5 1) Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici, caratterizzati dalla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno e dall'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari.
- 10 2) Oligotiofeni modificati secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che detta funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno consente di incrementare l'affinità elettronica della molecola per assicurare migliore iniezione elettronica; incrementare il potenziale di ionizzazione per rendere la molecola più stabile nei confronti nell'azione di acqua e ossigeno; modulare le energie dell'HOMO e del LUMO e la gap di energia HOMO-LUMO mediante l'appropriata alteranza di anelli tiofenici modificati e non; ottenere un lumoforo più efficiente dell'anello aromatico di tiofene.
- 15 20 3) Oligotiofeni modificati secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che l'inserimento di un anello tiofenico funzionalizzato con atomi di ossigeno come lumoforo dentro oligotiofeni di appropriata lunghezza e simmetria consentono di mantenere o incrementare la sua efficienza quantica intrinseca di luminescenza; modulare la





lunghezza d'onda della luce emessa.

4) Oligotiofeni modificati secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che detta funzionalizzazione di molecole di oligotiofene modificate mediante l'inserimento di appropriati sostituenti alchilici consente di evitare la formazione di interazioni  $\pi,\pi$  stacking e la formazione di strutture planari o parzialmente planari nei films di oligotiofene.

5) Tiofene e oligotiofeni modificati caratterizzati dal fatto di essere utilizzati come materiali attivi in emettitori ad alta efficienza modulabili in lunghezza d'onda d'emissione (Lasers e LEDs)

10 6) Tiofene e oligotiofeni modificati caratterizzati dal fatto di essere utilizzati come contatti e iniettori di carica in emettitori di luce organici ad alta efficienza e modulabili in lunghezza d'onda.

15 7) Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici, secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato da quanto descritto ed illustrato nella tavola allegata, il cui insieme e i cui componenti possono essere anche di forma e dimensioni diverse.

20

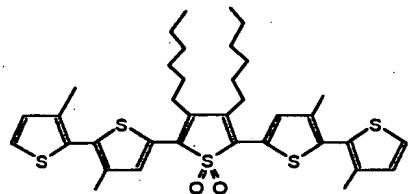




Tabella 1

	Efficienza emissione	Conducibilità elettrica	Degradazione	Processabilità	Accordabilità in $\lambda$
Tiofene	bassa	buona	no	facile	Si
PPV	alta	bassa	si	Incapsulamento + contatti	Debole
Alq3	alta	bassa	debole	Incapsulamento +contatti	no

Fig.1



This Page Blank (uspto)